

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-180355

(43)Date of publication of application : 07.08.1987

(51)Int.Cl.

G03C 1/00

C08F 2/44

C08F 2/48

G03C 1/68

(21)Application number : 61-023324

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.02.1986

(72)Inventor : ENDO TOSHIRO
TAKENAKA FUMIO

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photopolymerizable compsn. having high resolving power capable of reproducing faithfully lines of a picture image of an original plate by using a compsn. consisting primarily of a thermoplastic org. polymer binder, an addition-polymerizable unsatd. compd. having two ethylenic double bonds in a molecule, and a photopolymn. initiator as primary components, and specified compds. as additive components.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compsn. consists of a thermoplastic org. polymer binder, an addition-polymerizable unsatd. compd. having two ethylenic double bonds in a molecule, and a photopolymn. initiator, as primary components and a compd. expressed by the formula sa as an additive component. Specific examples for the compd. expressed by the formula providing improved adhsion are 2-amino-oxazole, 2-amino-5-phenyloxazole, etc. The content basing on the whole weight (dry basis) of the photopolymerizable compsn. is pref. 0.006W6.0wt%. Suitable thermoplastic org. polymer binder is polymer or copolymer of vinyl monomer such as polyacrylic acid, etc. Suitable photopolymn. initiator is one suitable for the polymn. of ethylenic unsatd. compds.



(ここで、R1はアミノ基、(+)があるものは2-
置換アミノ基、カルボキシ基またはエステル基、
アミノ基、芳香族基または脂肪族基、アミノ基
の任意の組合せである。R2は水素原子、ハロゲン
原子または芳香族基または脂肪族基である。)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-180355

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和62年(1987)8月7日

G 03 C 1/00

3 1 2

7267-2H

C 08 F 2/44

MCR

7102-4J

G 03 C 2/48

MDH

7102-4J

G 03 C 1/68

3 3 1

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 光重合性組成物

⑮特 願 昭61-23324

⑯出 願 昭61(1986)2月5日

⑰発 明 者 遠 藤 敏 郎 姫路市網干区新在家940

⑱発 明 者 竹 中 史 夫 姫路市網干区新在家940

⑲出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

⑳代 理 人 弁理士 越 場 隆

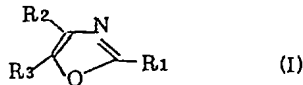
明 細 書

1. 発明の名称

光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

熱可塑性有機重合体バインダー、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性不飽和化合物および光重合開始剤を主成分とし、かつ下記一般式(I)で表される化合物を添加してなる光重合性組成物。



(ここで、R₁ はアミノ基、(モノあるいはジ)置換アミノ基、カルボン酸アルキルエステル基、アルキル基、芳香族誘導体置換基又は、アリル誘導体置換基である。R₂、R₃ は水素原子、ハロゲン、アルキル基又は芳香族誘導体置換基である。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な光重合性組成物に関するものであり、更に詳しくは、金属との密着性(付着性ま

たは接着性)が改善された光重合性組成物に関する。

〔従来の技術〕

光重合性組成物から形成された被膜と基材との間の密着性を改善するために、従来から多くの提案がなされている。即ちプリント配線板の製造において用いられるドライフィルムフォトレジストは、溶液型のフォトレジストに比較して金属表面への密着性が弱く、エッチングあるいはメッキの際に種々の好ましくない現象が発生する。たとえば、エッチング液のスプレー時におけるアンダーカットおよびメッキ液の浸漬時によるレジスト界面へのメッキ液の浸み込み等の現象が生じ、その結果、期待する配線が得られないことがしばしば経験される。

これらの問題を解決するために、感光性樹脂層中に種々の化合物を添加することにより、密着性の改善を目的として従来種々の提案がなされている。(例えば特公昭50-9177号、特公昭57-49894号、特公昭57-26285号、

特公昭54-5292号、特公昭55-22481号、特開昭51-64919号、特開昭51-64920号、特公昭57-46053号、特公昭57-46054号、特公昭57-21697号、特公昭57-40500号等参照)

〔 発明が解決しようとする問題点 〕

しかし、これら従来提案された化合物は、特にフォトレジストとして使用された場合には次のような欠点を示すのである。例えば密着促進剤として公知であるベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどの複素環窒素含有化合物を含む光重合性組成物を用いた場合、現像後の基板の銅露出面の赤変などが見られ、メッキ、エッチング等の後加工に好ましくない影響を与える。あるいは、密着促進剤の添加量増加に伴い、感度低下を起こすなどの悪影響を与える。

また、近年プリント配線の高密度化が望まれ、そのために、原版の再現性が良く、高解像力であり、かつテンティングの信頼性の高いドライフィルムフォトレジストが必要となっており、柔

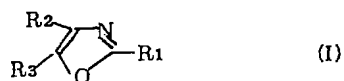
軟で密着性が良く、感光した場合のラチチュードが広く、解像力が良く、現像工程の変動に対しても安定なものであることが望まれている。

本発明の目的は、光重合性組成物の被覆材に対する上記のような問題点がなく、しかも金属面への密着性が改善され、原版に対する忠実な画線像を再現し、高解像力を発現しうる光重合性組成物を提供することにある。

〔 問題点を解決する為の手段 〕

本発明者等は、次のような光重合性組成物を用いることでこれらの目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、熱可塑性有機重合体バインダー、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性不飽和化合物および光重合開始剤を主成分とし、かつ下記一般式(I)で表される化合物を添加してなる光重合性組成物を提供するものである。



(ここで、R₁はアミノ基、(モノあるいはジ)置換アミノ基、カルボン酸アルキルエステル基、アルキル基、芳香族誘導体置換基又はアリル誘導体置換基である。R₂、R₃は水素原子、ハロゲン、アルキル基又は芳香族誘導体置換基である。) 本発明の上記一般式(I)で表わされる密着性に改善を与える化合物の具体例としては、2-アミノオキサゾール、2-アミノ-5-フェニルオキサゾール、2.5-ジフェニルオキサゾール、2.4.5-トリフェニルオキサゾール、2-エチル-4.5-ジフェニルオキサゾール、2-スチリル-5-フェニルオキサゾール、2-アセチルアミノ-5-フェニルオキサゾール、2-ベンゾイルアミノ-5-フェニルオキサゾール、N'- (4.5-ジメチルオキサゾール-2-イル) スルフェニルアミド、5-フェニルオキサゾール-2-カルボン酸エチルエステル、2.5-ジメチルオキサゾール-4-カルボン酸エチルエステルなどが挙げられる。

また、上記化合物の含有量は、光重合性組成物の全重量(乾燥残分)基準で、好ましくは0.006

～6.0重量%であり、さらに好ましくは0.03～2.5重量%である。

本発明の光重合性組成物に好適に用いられる熱可塑性有機重合体バインダーとしては、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸等のビニルモノマーの重合物及び共重合体が例示される。その使用量としては、光重合性組成物の全重量(乾燥残分)基準で、好ましくは0.1～80重量%であり、さらに好ましくは35～70重量%である。

本発明の光重合性組成物に好適に用いられる付加重合性不飽和化合物は分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有するものであり、付加重合しうるものであれば良く、これらは1種又は2種以上の化合物を使用することができる。例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリル化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

具体的には、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとしては、多価アルコールのポリアクリレート及びポリメタクリレート（ここで言うポリアクリレート等とはジアクリレート以上の化合物である。）であり、多価アルコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ブタンジオール、トリメチロールエタンなどである。アクリルアミド、メタクリルアミドとしては、メチレンビスアクリルアミド、同メタクリルアミドの他に、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミドが挙げられる。アリル化合物としては、フタル酸、アジピン酸、マロン酸等のジアリルエステル、ジアリルアミド、あるいはアントラキノンジスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸のジアリルエステル、ジアリルアミド等がある。ビニルエーテル化合物としては前記多価アルコールのポリビニルエーテル、例えばエチレングリコ

ル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、フェナントレンキノン、オキシムエステル、アミノフェニルケトン、チオキサントン等が単独あるいは組み合わせて使用される。

光重合開始剤又は光重合開始剤系の含有量は好ましくは光重合性組成物の総重量（乾燥残分）基準で0.006～6.0重量％であり、さらに好ましくは0.06～3.0重量％である。

本発明の光重合性組成物は、上述の如く熱可塑性有機重合体バインダー、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤および密着性を改善する化合物を必須成分とするが、必要に応じて熱重合禁止剤やレジストを確認しやすくするために染料、顔料、可塑剤などを使用してもよい。

本発明の光重合性組成物は、フォトレジストの形成に有用な組成物であるが、必ずしもこの用途に限定されるものではなく、UVインキ、ソルダーレジスト、印刷版、紫外線硬化塗料、紫外線硬化接着剤などにも応用できる。

ールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテルなどがある。ビニルエステル化合物としては、ジビニルサクシネート、ジビニルアジベート、ジビニルフタレートなどが挙げられる。

これらの中で、テトラエチレングリコールジアクリレート、同メタクリレート等のグリコールエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレート、同メタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、同メタクリレート等のアクリル系多官能性モノマーが好ましい。

付加重合性不飽和化合物の含有量は、光重合性組成物の全重量（乾燥残分）基準で、好ましくは約10～90重量％であり、さらに好ましくは約20～55重量％である。

本発明の組成物に好適に用いられる光重合開始剤としては、エチレン性不飽和化合物の重合に適する開始剤が良く、アクリル系多官能性モノマーに対しては、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインエーテ

〔実施例〕

以下、実施例および比較例を示して、本発明を更に説明する。

実施例および比較例においては、以下の手法で解像力、硬化後の密着性評価を行った。

（光重合性層の作成）

溶媒に溶解した光重合性組成物をポリエステルフィルム上に塗布し、75℃で15分間乾燥して50μmの厚さの光重合性層を得た。

（解像力）

この光重合性層を銅板に加圧、加熱積層した。得られた積層体に細線パターンマスクを使用し、超高圧水銀ランプにより、数水準の露光量で露光した。次に、クロロセンで現像を行い、レジストの細線が形成されたそのレジスト幅を読むことで解像力を求めた。

（硬化後の密着性評価）

上記で得たポリエステルフィルムに塗布された厚さ50μmの光重合性層を銅張り積層板に加圧、加熱積層した。この積層体に、細線パターンマス

タを使用し、超高圧水銀ランプにより2水準の露光量(60, 100 mJ/cm²)で露光した。次にクロロセンで現像を行った。得られたレジストパターン基板を水酸化カリウム水溶液(pH 10, 60℃)に1時間浸漬し、風乾させた。その後、レジストパターン基板の状態変化(レジスト表面での色変化、形成された細線部におけるアルカリ水溶液の浸み込み、銅界面におけるレジストのハガレ、ブツ状など)を観察することで、密着性の評価を行った。

実施例 1

光重合性組成物として、下記に示す化合物を主成分に用い、配合した光重合性組成物を、メチルエチルケトンに溶解させ、ポリエステルフィルム上に厚さ50 μmに塗布し、前記解像力、硬化後の密着評価の手順に従い評価を行った。

ポリメタクリル酸メチル 100重量部
(重量平均分子量70000)

トリメチロールプロパン 31.2 %
トリアクリレート

用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 6

2-アミノオキサゾールの代わりに2-スチルル-5-フェニルオキサゾール(0.6重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 7

2-アミノオキサゾールの代わりに2-アセチルアミノ-5-フェニルオキサゾール(0.4重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 8

2-アミノオキサゾールの代わりに2-ベンゾイルアミノ-5-フェニルオキサゾール(0.6重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 9

2-アミノオキサゾールの代わりに、N'-
(4.5-ジメチルオキサゾール-2-イル)スル

テトラエチレングリコール 25.0重量部
ジアクリレート
p-メチルアセトフェノンオキシム 3.0 %
-O-アセテート
クロロチオキサントン 0.2 %
2-アミノオキサゾール 0.3 %

実施例 2

2-アミノオキサゾールの代わりに2-アミノ-5-フェニルオキサゾール(0.4重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 3

2-アミノオキサゾールの代わりに2.5-ジフェニルオキサゾール(0.4重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 4

2-アミノオキサゾールの代わりに、2.4.5-トリフェニルオキサゾール(0.8重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 5

2-アミノオキサゾールの代わりに2-エチル-4.5-ジフェニルオキサゾール(0.6重量部)を

フェニルアミド(0.7重量部)を用いる他は実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 10

2-アミノオキサゾールの代わりに5-フェニルオキサゾール-2-カルボン酸エチルエステル(0.4重量部)を用いる他は実施例1と同様な手順で評価を行った。

実施例 11

2-アミノオキサゾールの代わりに2.5-ジメチルオキサゾール-4-カルボン酸エチルエステル(0.4重量部)を用いる他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。

比較例 1

光重合性組成物として、密着促進剤を使用しない他は、実施例1と同様な手順で評価を行った。実施例1～11、比較例1の結果をまとめて表1に示す。

表 1

	解 像 力 (μm)								アルカリ処理後のレジスト状況			
	露 光 量 (mJ/cm ²)								レジスト表面 での色変化	細線部での 浸み込み	解像面に おけるパ ターン状	レジスト表 面へのパ ターン状
	20	40	60	80	100	120	140	160				
比較例 1	150	80	70	80	100	100	150	150	大	大	大	多
実施例 1	150	80	60	60	70	80	100	100	中	小	小	少
2	150	70	60	60	70	80	100	100	小	小	小	少
3	—	70	60	70	70	80	90	90	中	ナシ	ナシ	ナシ
4	100	70	60	60	70	80	90	90	小	小	小	少
5	100	70	50	60	70	70	80	80	小	小	小	少
6	150	80	60	60	80	80	100	100	小	ナシ	小	少
7	150	80	70	70	70	80	100	100	小	小	小	少
8	—	80	60	70	80	90	100	100	小	小	小	少
9	90	90	150	150	—	—	—	—	中	ナシ	小	少
10	100	70	60	60	70	80	90	90	小	小	小	少
11	—	80	70	70	80	90	100	100	小	小	小	少